

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

2.145.772

21 N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)

71.25290

15 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

22 Date de dépôt 9 juillet 1971, à 15 h 45 mn.
Date de la décision de délivrance..... 29 janvier 1973.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 8 du 23-2-1973.

51 Classification internationale (Int. Cl.) B 01 j 17/00//H 01 I 7/00.

71 Déposant : Société anonyme dite : R.T.C. LA RADIOTECHNIQUE-COMPELEC, résidant
en France.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire :

54 Procédé d'obtention de régions semi-conductrices en silicium dopées à l'antimoine.

72 Invention de : Michel de Brebisson et Marcel Pichon.

33 32 31 Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15°)

La présente invention concerne un procédé d'obtention de régions semi-conductrices de silicium dopé à l'antimoine.

On sait que la réalisation de couches dites "enterrées" dopées à l'antimoine présente de grands avantages.

- 5 Le brevet français 1.555.061 propose de réaliser de telles couches par dépôt, sur la pastille, d'oxyde d'antimoine issu d'une source de tributylstibine suivi d'une opération de diffusion et d'une épitaxie.

L'expérience montre que ce procédé ne permet d'obtenir que des
10 couches de faible résistivité (ρ_s de l'ordre de 10 à 15 Ω/\square). Or, suivant la raison d'être de la couche enterrée ou suivant les conditions extérieures qui sont imposées, il est souhaitable de pouvoir obtenir des couches enterrées dopées à l'antimoine d'une résistivité allant de 10 Ω/\square à 90 Ω/\square .

- 15 De plus, quand on utilise le procédé suivant le BF 1.555.061, on obtient un état de surface craquelé qui ne permet pas de créer de couche épitaxique de qualité.

La présente invention apporte une solution à ce problème.

Le procédé d'obtention selon la présente invention, de régions
20 semi-conductrices de silicium dopé à l'antimoine est caractérisé en ce que l'on introduit dans une enceinte à réaction, un gaz d'entraînement chargé de vapeurs de triéthoxystibine, et de l'oxygène, en ce que l'on oxyde ensuite la triéthoxystibine entre 500 et 600°C au voisinage de la plaquette de silicium et l'on dépose sur ladite plaquette
25 une couche d'oxyde d'antimoine, puis, en ce que, après avoir interrompu l'arrivée de triéthoxystibine, on dépose sur la plaquette une couche de silice pure et, enfin, on effectue un recuit de diffusion.

Si la région de type n ainsi créée est une couche qui recouvre toute la plaquette, on effectue le dépôt d'oxyde d'antimoine sur
30 toute la surface active de ladite plaquette.

Si la région de type n à créer ainsi est un îlot localisé, on peut, dans un premier mode de mise en oeuvre, déposer la couche d'antimoine et la couche de silice sur toute la plaquette et éliminer ensuite par photogravure, avant l'opération de diffusion, les
35 plages d'oxyde situées au-dessus des zones à conserver dans l'état initial.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre, on peut aussi, avant le dépôt d'oxyde d'antimoine, recouvrir la plaquette d'une couche protectrice pure par exemple en silice dans laquelle on ouvre des
40 fenêtres.

Si la région créée par le procédé selon l'invention est destinée à devenir une couche enterrée, on élimine, après l'opération de diffusion, la couche d'oxyde qui recouvre la face active de la plaque et l'on dépose sur ladite face active une couche épitaxiale.

5 Bien que les termes de triéthoxystibine et de tétraéthoxysilane soient bien connus, il est précisé que l'on entend ci-dessous par triéthoxystibine $(C_2H_5O)_3 Sb$ et par tétraéthoxysilane $(C_2H_5O)_4 Si$.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un bon état de surface qui, notamment lors de la création de couches enterrées,
10 entraîne pour la couche épitaxiale une bonne qualité cristalline.

Ce procédé permet aussi, par un réglage de la quantité de triéthoxystibine introduite et par celui de la durée du traitement de diffusion, de régler la valeur de la résistance de la région de type n obtenue, ce qui n'est pas possible par d'autres procédés.

15 L'expérience montre que, pendant l'opération de dépôt d'oxyde d'antimoine, le silicium superficiel s'oxyde et que la pellicule résultante est composite. De ce fait, l'adhésion de la pellicule d'oxyde d'antimoine est constante et égale sur toute la surface de la région à doper et le taux d'impureté est très uniforme.

20 La couche de silice pure déposée après la couche d'oxyde d'antimoine est avantageusement obtenue par une méthode connue en oxydant de la tétraéthoxysilane.

Pour entraîner les vapeurs de triéthoxystibine, on emploie avantageusement un gaz neutre, par exemple de l'azote à température ordinaire de l'ordre de 25°C traversant un récipient contenant de la triéthoxystibine à une température intermédiaire entre 60 et 80°C et l'oxygène est introduit séparément.

La durée du dépôt d'oxyde d'antimoine est avantageusement comprise entre 10 à 20 minutes.

30 Pour obtenir une résistance superficielle faible de 10 à 15 Ω/\square , on choisit par exemple, un débit d'azote chargé de triéthoxystibine relativement élevé, compris entre la moitié et les trois cinquièmes du débit d'oxygène et on effectue ensuite un recuit à température élevée entre 1250 et 1300°C et d'une durée assez prolongée de 2 h à 35 16 h dont la valeur dépend de la profondeur de diffusion désirée. Dans ces conditions, l'épaisseur de la pellicule composite comprenant l'oxyde d'antimoine déposé et le lit sous-jacent de silice créée par oxydation du substrat est de 4000 à 6000 Å.

De telles couches enterrées présentant une résistance superficielle faible de l'ordre de 10 à 15 Ω/\square sont particulièrement intéressantes.

ressantes pour l'obtention de transistors ayant une tension collecteur-émetteur résiduelle en régime de saturation (V_{CE} sat. min) particulièrement faible. Dans de telles couches, l'antimoine est à la limite de la solubilité maximum; même en utilisant de l'arsenic, on ne peut obtenir de régions plus conductrices. Il est à remarquer que cette gamme de conductivité est précisément celle qui est mentionnée dans le BF 1.555.061 cité ci-dessus dans ce mémoire, mais que la qualité de l'état de surface obtenu par le procédé selon la présente invention est très supérieure à celle de l'état de surface obtenu par le procédé décrit dans ledit BF 1.555.061.

Pour obtenir une résistance superficielle moyenne de 30 à 50 Ω/\square , on choisit un débit d'azote chargé de triéthoxystibine moindre, compris entre les trois vingtièmes et les trois dixièmes du débit d'oxygène, et on effectue ensuite un recuit de diffusion à une température un peu moins élevée, entre 1200°C et 1250°C et d'une durée pouvant aller de 1 h à 10 h suivant la profondeur de diffusion désirée. L'épaisseur de la pellicule composite d'oxyde d'antimoine et de silice est alors de 2500 à 3500 Å.

Des couches enterrées présentant une résistance superficielle dans cette gamme de 30 à 50 Ω/\square permettent d'obtenir une tension collecteur-émetteur V_{CE} sat faible sans perturber la couche épitaxique. En effet, un taux de dopage élevé d'une couche enterrée de type n obtenue avec de l'antimoine, comme avec de l'arsenic, perturbe la couche épitaxique. En effet, la couche épitaxique d'une plaque pour circuits intégrés doit être peu dopée. Une couche enterrée d'une résistivité superficielle de 30 à 50 Ω/\square permet d'obtenir une couche épitaxique supérieure ou égale à 5 Ω/cm c'est-à-dire ayant un réseau cristallin dépourvu de perturbations et une résistivité suffisante pour la création de circuits intégrés.

Il est à remarquer que des régions dopées à l'antimoine ayant une résistivité dans ce domaine ne peuvent être obtenues par le procédé décrit dans le BF 1.555.061 (ni par d'autres procédés).

Pour obtenir une résistivité superficielle élevée de 60 à 90 Ω/\square , on choisit un débit d'azote chargé de triéthoxystibine faible, compris entre les six et les douze centièmes du débit d'oxygène et on effectue ensuite un recuit à plus basse température, de 1150 à 1200°C et d'une durée de une à trois heures suivant la profondeur désirée. Dans ces conditions, l'épaisseur de la pellicule composite d'oxyde d'antimoine et de silice est alors de 1000 à 1500 Å.

Les couches ainsi obtenues d'une résistivité superficielle comprise entre 60 et 90 Ω/\square sont particulièrement intéressantes pour créer des couches enterrées continues sur toute la surface de la plaquette ce qui permet de supprimer une opération de photogra-

5 vure.

Il est à remarquer que des régions dopées à l'antimoine ayant une résistivité dans ce domaine ne peuvent être obtenues par le procédé décrit dans le BF 1.555.061 ni par d'autres procédés.

Il est à remarquer que ce procédé ne présente aucun danger
10 d'intoxication pour le manipulant, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on élabore avec de l'arsenic, des couches enterrées ayant des gammes de résistivité analogues.

Pour entraîner les vapeurs de tétraéthoxysilane, on emploie avantageusement un gaz neutre, par exemple de l'azote, à température
15 ordinaire, par exemple de l'ordre de 25°C, auquel on fait traverser un flacon de tétraéthoxysilane à une température comprise entre 60 et 80°C. La durée du dépôt de silice est de l'ordre de 10 minutes au cours desquelles on dépose une couche de 2000 Å d'épaisseur.

La description qui va suivre en regard des dessins annexés don-
20 nés à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les différents stades de cette réalisation respectivement dans le cas d'une couche déposée sur toute la surface d'une plaquette et dans le cas d'une couche
25 localisée déposée selon le premier ou selon le second mode de mise en oeuvre de la présente invention.

La figure 1a représente une plaquette 1 de silicium monocristallin de type P d'une résistivité qui peut être de l'ordre de 3 Ω/cm à 10 Ω/cm . Sur l'une des faces principales 2 de cette pla-
30 quette on veut déposer un lit épitaxial de type N et créer sur toute la surface de la plaquette une couche enterrée de type N faiblement conductrice en surface 60 à 90 Ω/\square .

Après un décapage classique de la plaquette au HCl, on place celle-ci dans une enceinte à réaction dans laquelle on introduit de
35 l'azote à 25°C qui a traversé un récipient contenant de la triéthoxystibine à la température de 70°C, et séparément on introduit de l'oxygène à 25°C. Le flux gazeux est dirigé vers la plaquette de silicium dans une région de l'enceinte où règne une température de 550°C environ. La triéthoxystibine s'oxyde et il se dépose notamment sur la
40 plaquette une couche d'oxyde d'antimoine et en même temps la

plaquette s'oxyde.

Par exemple, pour une enceinte de réaction cylindrique ayant un diamètre de 50 millimètres on règle le débit d'oxygène sur 500 cm³ et celui de l'azote sur 50 cm³.

5 Il se crée en 15 minutes une couche d'oxyde de silicium faiblement dopée d'une épaisseur d'environ 1200 Angströms représentée sur la figure 1a en 3.

Pour éviter l'exodiffusion de l'antimoine au cours du recuit de diffusion, on dépose alors sur la couche d'oxyde de silicium do-
10 pée ainsi obtenue, une couche d'oxyde de silicium propre.

On obtient celle-ci aisément par un moyen connu en oxydant /té-
traétoxysilane. Pour cela, on fait passer dans un flacon de TEOS à
une température de 50 à 70°C de l'azote à 25°C. Pour une enceinte
ayant un diamètre de 50 millimètres, on choisit avantageusement un
15 débit d'azote de 600 cm³ et un débit d'oxygène de 500 cm³, on main-
tient toujours la plaquette entre 500 et 600°C. On obtient ainsi en
10 minutes une couche d'oxyde propre de 2000 Angströms d'épaisseur
référéncée 4 figure 1a.

On effectue alors dans l'oxygène sec un recuit de diffusion à
20 1150°C. Pour obtenir une profondeur de 1 micron on peut recuire du-
rant environ 2 h. Pendant ce recuit se crée la région 5 de sili-
cium dopée à l'antimoine représentée figure 1b.

Par désoxydation, on élimine les couches 3 et 4. La plaquette
représentée figure 1c a un excellent état de surface exempt de cra-
25 quelures et elle est prête à recevoir la couche épitaxique 6 repré-
sentée figure 1d.

La figure 2a représente une plaquette de silicium monocristal-
lin 7 de type P, d'une résistivité qui peut être de l'ordre de
3 Ω/cm à 10 Ω/cm. Sur l'une des faces principales 8 de cette pla-
30 quette, on veut déposer un lit épitaxique de type N et créer une
couche enterrée localisée de type N⁺⁺ d'une résistivité superficielle
de l'ordre de 10 Ω/□.

On place la plaquette, après décapage, dans la même enceinte
de réaction que celle décrite dans l'exemple précédent dans laquelle
35 on admet un débit d'oxygène de 500 cm³ et un débit d'azote de
300 cm³. Il se crée en quinze minutes une couche d'oxyde de silicium
9 fortement dopée d'une épaisseur d'environ 5000 Angströms repré-
sentée sur la figure 2a en 9.

On dépose, comme dans l'exemple précédent, une couche d'oxyde
40 propre en oxydant du triétoxysilane. On obtient ainsi en dix minutes

une couche d'oxyde propre de 2000 Angströms d'épaisseur référencée 10 figure 2a.

Pour obtenir un îlot localisé, on élimine alors par photogravure les plages d'oxyde inutiles ne conservant que les plages utiles 5 référencées en 9a et 10a, figure 2b.

On effectue alors dans l'oxygène sec un recuit de diffusion à 1260°C. Pour obtenir une profondeur de 7 microns, on recuit avantageusement durant 6 h.

Pendant ce recuit se créent, la région 11 de silicium dopée à 10 l'antimoine et la couche 12 de silicium représentée figure 2c.

Par désoxydation, on élimine les couches 9a, 10a et 12. La plaquette représentée figure 2d a un excellent état de surface exempt de craquelures et elle est prête à recevoir la couche épitaxique 13 représentée figure 2e.

15 La figure 3a représente une plaquette de silicium monocristallin 14 de type P, d'une résistivité qui peut être de l'ordre de 10 Ω/cm à 40 Ω/cm . Sur l'une des faces principales 15 de cette plaquette, on veut déposer un lit épitaxique de type N^+ d'une résistivité superficielle de l'ordre de 40 Ω/\square .

20 On place la plaquette, après décapage, dans la même enceinte à réaction que celle décrite dans l'exemple précédent dans laquelle on admet un débit d'oxygène de 500 cm^3 et un débit de 600 cm^3 d'azote chargé de tétraétoxysilane comme indiqué ci-dessus.

Après dix minutes, la couche 16 obtenue est épaisse de 4000 25 Angströms en raison de la formation simultanée de cette couche par un double processus : le dépôt et l'oxydation du silicium de la surface 15.

Par photogravure de la couche 16 on ouvre une fenêtre 17 représentée figure 3b puis on place la plaquette dans l'enceinte à 30 réaction dans laquelle on admet un débit d'oxygène de 500 cm^3/mn et un débit de 100 cm^3 d'azote chargé de triétoxystibine comme indiqué ci-dessus.

Après quinze minutes, on obtient la couche 18 d'oxyde d'antimoine d'une épaisseur de 3000 Angströms environ.

35 Sur cette couche 18, on dépose pour éviter l'exodiffusion, par oxydation de tétraétoxysilane une couche 19 d'oxyde de silicium pure dans les conditions indiquées ci-dessus.

Puis on soumet la plaquette à un recuit de diffusion à 1200°C. Si le recuit dure 6 h on obtient une couche diffusée 20 d'une profondeur de 3 microns. La plaquette à ce stade est représentée 40

figure 3c.

On élimine alors par désoxydation les couches 16, 18 et 19 et on obtient la plaquette représentée figure 3d où la résistivité superficielle de la couche 20 est de 40-50 Ω/\square environ.

5 On dépose alors par épitaxie la couche 21.

- REVENDEICATIONS -

1.- Procédé d'obtention de régions semi-conductrices de silicium dopé à l'antimoine, caractérisé en ce que l'on introduit dans une enceinte à réaction un gaz d'entraînement chargé de vapeurs de triéthoxystibine et de l'oxygène, en ce que l'on oxyde ensuite la triéthoxystibine entre 500 et 600°C au voisinage de la plaquette de silicium et l'on dépose sur ladite plaquette une couche d'oxyde d'antimoine, puis, en ce que, après avoir interrompu l'arrivée de triéthoxystibine, on dépose sur la plaquette une couche de silice pure et, enfin, on effectue un recuit de diffusion.

10 2.- Procédé d'obtention selon la revendication 1 de régions semi-conductrices localisées, caractérisé en ce que l'on dépose sur toute la surface principale de ladite plaquette, une couche d'oxyde d'antimoine, puis une couche de silice et en ce que, avant le recuit de diffusion, on élimine par photogravure les plages d'oxyde situées
15 au-dessus des zones à conserver dans l'état initial.

3.- Procédé d'obtention selon la revendication 1 de régions semi-conductrices localisées, caractérisé en ce que l'on recouvre au préalable la face principale de la plaquette d'une couche protectrice pure, en ce que l'on ouvre par photogravure, dans ladite couche
20 protectrice, des fenêtres aux emplacements où l'on veut créer des zones diffusées, puis en ce que l'on dépose une couche d'antimoine, puis une couche de silice pure et, enfin, on effectue un recuit de diffusion.

4.- Procédé selon l'une des revendications précédentes d'obtention de régions semi-conductrices, caractérisé en ce que les vapeurs de triéthoxystibine sont entraînées par un gaz neutre à 25°C traversant un récipient contenant de la triéthoxystibine à une température intermédiaire entre 60 et 80°C et en ce que l'oxygène est introduit séparément à une température de 25°C.

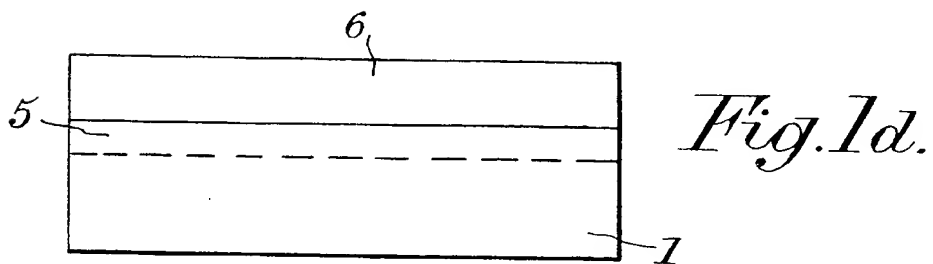
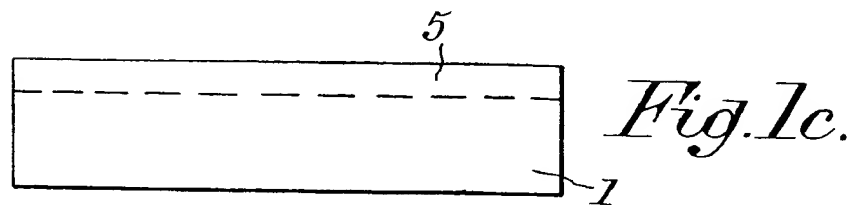
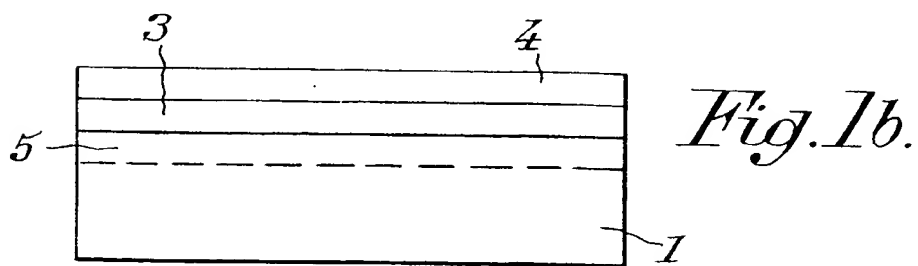
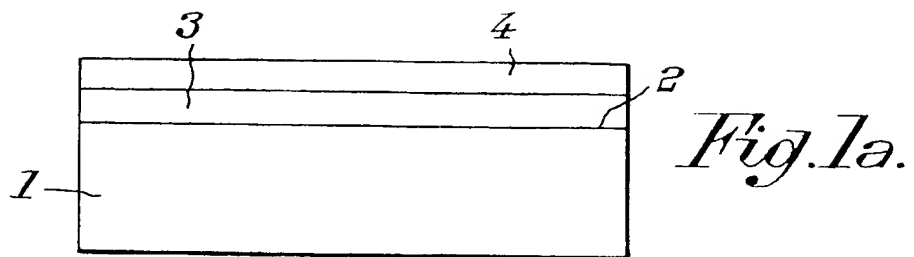
30 5.- Procédé selon l'une des revendications précédentes d'obtention de régions semi-conductrices ayant une résistivité superficielle comprise entre 10 et 15 Ω/\square , caractérisé en ce que le débit d'azote chargé de triéthoxystibine est compris entre la moitié et les trois cinquièmes du débit d'oxygène et en ce que l'on effectue ensuite un recuit de diffusion à température comprise entre 1250 et 1300°C
35 d'une durée de 2 à 16 h.

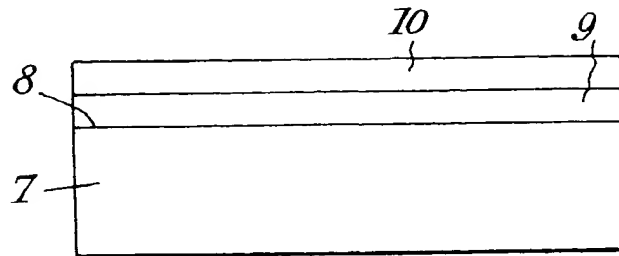
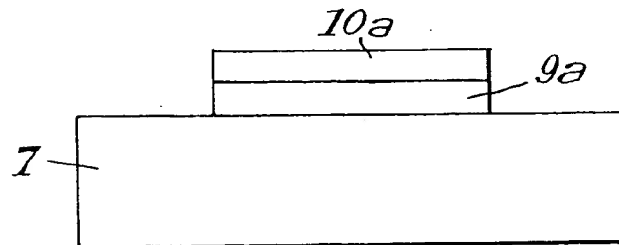
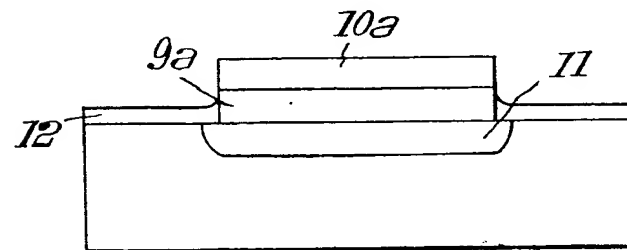
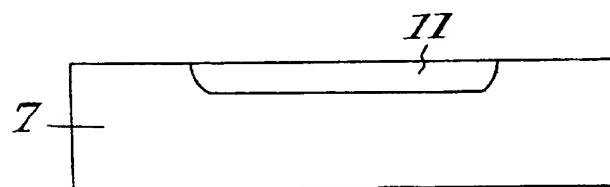
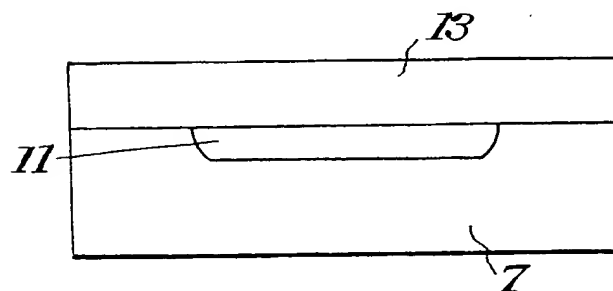
6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 d'obtention de régions semi-conductrices ayant une résistivité superficielle

comprise entre 30 et 40 Ω/\square , caractérisé en ce que le débit d'azote chargé de triétoxystibine est compris entre les trois vingtièmes et les trois dixièmes du débit d'oxygène et en ce que l'on effectue ensuite un recuit de diffusion à température comprise entre 1200 et 1250°C d'une durée pouvant aller de 1 à 10 h.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 d'obtention de régions semi-conductrices ayant une résistivité superficielle comprise entre 60 et 90 Ω/\square , caractérisé en ce que le débit d'azote chargé de triétoxystibine est compris entre six et douze centièmes du débit d'oxygène et en ce que l'on effectue ensuite un recuit de diffusion à une température comprise entre 1150 à 1200°C d'une durée de 1 à 3 h.

8.- Dispositif semi-conducteur réalisé par le procédé selon l'une des revendications précédentes.



*Fig. 2a.**Fig. 2b**Fig. 2c**Fig. 2d.**Fig. 2e.*

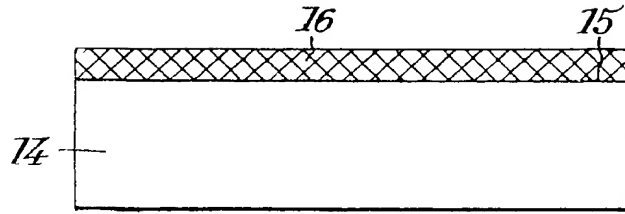


Fig. 3a.

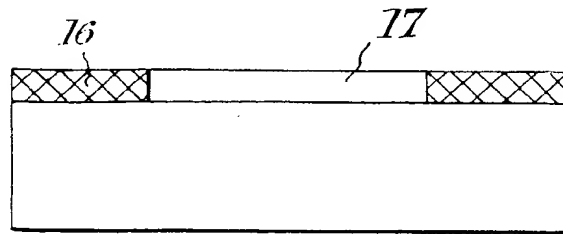


Fig. 3b.

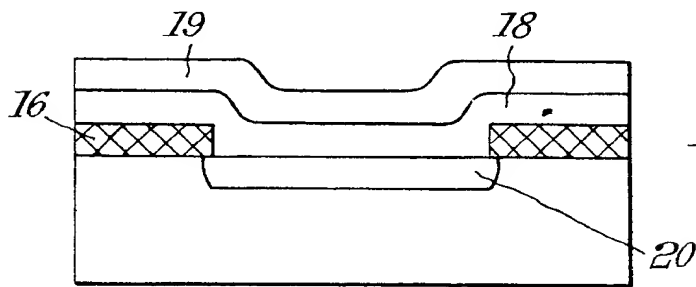


Fig. 3c.

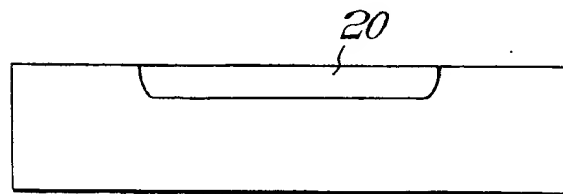


Fig. 3d.

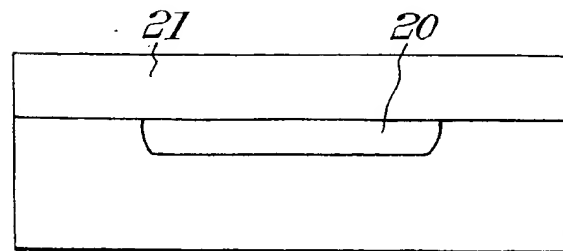


Fig. 3e.

